

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-007921**

(43)Date of publication of application : **11.01.2000**

(51)Int.Cl. **C08L 83/07**

C08K 3/00

C08K 3/34

C08K 5/00

C08L 83/05

(21)Application number : **10-194995**

(71)Applicant : **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **25.06.1998**

(72)Inventor : **MURAMATSU HIRONOBU
TANAKA KOICHI
KOZAI TOSHIYUKI
MIYAKE MASATOSHI**

(54) ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an addition-curable silicone composition or a dehydrogenation-curable expandable silicone composition which exhibits not only good storability and curability but also excellent mechanical strength, adhesion, heat resistance and the like by compounding a specific organopolysiloxane, an organohydrogenpolysiloxane, a platinum group metal- based catalyst and a clay.

SOLUTION: An organopolysiloxane (A) contains at least two alkenyl groups or at least two hydroxyl groups in the molecule. An organohydrogenpolysiloxane (B) contains at least two, preferably at least three, SiH groups in one molecule. The amount of the component B employed is such that the content of SiH groups is about 0.4-20 mole based on the total of the alkenyl groups and the hydroxyl groups in the composition. Clay is not particularly limited and there can be exemplified acid hydrous clay, neutral hydrous clay, simple baked clay, and the like. The amount of clay compounded is usually around 0.01-200 pts.wt., based on 100 pts.wt. of the component A.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the addition hardening type organopolysiloxane constituent of a room temperature or heat cure nature or dehydration hardening type fizz organopolysiloxane constituent which forms the rubber elastomer excellent in preservation stability, an adhesive property, heat resistance, weatherability, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the present silicone industry, adhesives, a coating material, templating material, a potting material, foam, and the liquefied or organopolysiloxane (silicone) constituent of the addition reaction hardening type as materials, such as millable rubber, are widely used in the field of extrusion molding, compression molding, or injection molding. In each of these uses, in order to give the characteristics, such as an adhesive property, a mechanical strength, heat resistance, and weatherability, to a constituent, the method of adding the bulking agent which consists of various kinds of inorganic powder is taken. As an inorganic bulking agent used here, the thing of a silica system or a carbonate (for example, calcium carbonate) system is common.

[0003] However -- although the outstanding heat resistance and weatherability are given in the case of a silica system bulking agent -- that manufacture -- a dry method and wet process -- between **** -- a complicated process is required, for this reason, nonuniformity arises in the quality for every manufacture, and also the cost as a constituent also becomes high. On the other hand, in the case of a carbonate system bulking agent, the manufacturing cost as a constituent is cheap, but since become catalyst poison to the platinum catalyst included in a constituent for the basicity of carbonate, a catalyst is made to inactivate immediately after addition and curing failure is caused, the constituent excellent in an adhesive property, a mechanical strength, etc. is not obtained. In such a situation, development of the cheap bulking agent which gives the characteristics, such as sufficient mechanical strength, an adhesive property, heat resistance, and weatherability, has been required strongly, without spoiling preservability and hardenability to an addition hardening type or a dehydration hardening type silicone composition.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of the above situations, and the purpose, it has good preservability and hardenability by there being no catalyst poison and using clay with easy manufacture and constant quality for every manufacture as a bulking agent, and also excelled in the characteristics, such as a mechanical strength, an adhesive property, heat resistance, and weatherability, -- it being cheap and, And the addition hardening type silicone composition or dehydration hardening type fizz silicone composition which gives the rubber hardened material of uniform quality by simple combination operation is provided.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly about a bulking agent demanded by conventional technology, by using clay as a bulking agent,

this invention persons found out that the above-mentioned purpose could be attained, and reached this invention.

[0006]Namely, organopolysiloxane to which this invention contains two or more alkenyl groups or two or more hydroxyls in the (A) molecule, (B) Provide the ORGANO hydrogen polysiloxane which contains a hydrogen atom combined with a silicon atom in [two or more] a molecule, (C) platinum metal system catalyst, and an organopolysiloxane constituent containing (D) clay.

[0007]

[Embodiment of the Invention](A) Into a molecule, organopolysiloxane of an organopolysiloxane (A) ingredient contains the hydroxyl combined with the alkenyl group or two or more silicon atoms which were combined with two or more silicon atoms, i.e., a silanol group, and is used as base polymer of this invention constituent. Specifically, alkenyl group content organopolysiloxane or hydroxyl content organopolysiloxane shown with the following average composition formula (1) is mentioned.

$\text{RaSiO}_{(4-a)/2}(1)$ (however, hydroxyl, substitution or an unsubstituted monovalent hydrocarbon radical, and a of R are the number of 1.85-2.4.)

[0008]In a formula (1), R is hydroxyl, substitution, or an unsubstituted monovalent hydrocarbon radical. The carbon number of this monovalent hydrocarbon radical has the preferred range of 1-12, especially 1-8. As such a monovalent hydrocarbon radical, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, Butyl, isobutyl, tert-butyl, hexyl, cyclohexyl, Alkyl groups, such as octyl, nonyl, and decyl; Vinyl, allyl, propenyl, Alkenyl groups, such as isopropenyl, butenyl, isobutenyl, and hexenyl; Phenyl, Aralkyl groups, such as aryl group; benzyl, such as tolyl, xylyl, and ethylphenyl, phenylethyl, and phenylpropyl; halogenation hydrocarbon groups, such as halogenation alkyl groups, such as chloromethyl, bromoethyl, and 3,3,3-trifluoropropyl, are mentioned. When R is plurality, it may be the same or may differ. a -- 1.85-2.4 -- it is the number of 1.95-2.1 preferably.

[0009]This organopolysiloxane consists of a repetition of the JIORUGANO siloxane units a main chain is fundamentally indicated to be by $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$, Although it is common that chain both ends are diorganopolysiloxane of the straight chain shape blocked by the Tori ORGANO siloxy group or JIORUGANO hydroxy siloxy group shown by $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$, the branched state in which this included $\text{RSiO}_{3/2}$ unit, and the SiO_2 unit in part, and three dimensions -- it may be reticulated.

[0010]In such organopolysiloxane, even if it combines an alkenyl group and a hydroxyl group (hydroxyl) with the silicon atom of molecular chain terminals, Although it may combine with the silicon atom in the middle of a chain and may combine with these both, these alkenyl groups and a hydroxyl group, (B) With the hydrogen atom (SiH group) combined with the silicon atom of the ORGANO hydrogen polysiloxane of an ingredient. It is a functional group which contributes to crosslinking reaction by a hydrosilylation (addition) reaction or dehydrogenation, and 0.001-5-mol %, especially 0.01-1-mol% of the range is preferred respectively to all the R group in one molecule. If less than 0.001-mol%, the hardened molding may become weak in intensity and may not function as a rubber elastomer. On the other hand, when more than 5-mol%, crosslinking density is too high and a hardened material may become weak.

[0011]The viscosity in particular of this organopolysiloxane is not restricted, but 50 to 500,000 cp (centipoise), although the thing of about 100-100,000 cp is used preferably,

the viscosity at 25 ** usually, The thing of the hypoviscosity of 100 - 10,000cp is recommended as suitable viscosity especially for workability. Each of these can be manufactured with a publicly known manufacturing method. (A) Organopolysiloxane of an ingredient is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0012]

(B) The ORGANO hydrogen polysiloxane of the ORGANO hydrogen polysiloxane (B) ingredient, Three or more SiH groups (namely, hydrogen atom combined with the silicon atom) are preferably included in [two or more] one molecule, and it is an ingredient which contributes to crosslinking reaction with organopolysiloxane of the (A) ingredient as mentioned above. As this ORGANO hydrogen polysiloxane, they are specifically following average composition formula (2): $R'_bH_cSiO_{(4-b-c)/2}$ (2).

however, R' does not contain aliphatic unsaturated bonds or hydroxyl -- substitution or an unsubstituted monovalent hydrocarbon radical. b -- 0.7-2.2 -- desirable -- the number of 1-2, and c -- 0.002-1.2 -- it is the number of 0.01-1 preferably, and b and c, b+c=0.8-2.5 - 1-2.3 are satisfied preferably. what is shown is used suitably and there is no restriction in particular also in the molecular structure -- straight chain shape, annular, branched state, and three dimensions -- they may be any, such as being reticulated (the shape of resin). As this R', the same thing as the illustration of those other than an alkenyl group can be mentioned in R of said average composition formula (1), and a methyl group, a phenyl group, and a 3,3,3-trifluoropropyl group are especially preferred.

[0013] Although especially the loadings of the (B) ingredient have here a preferred quantity from which 0.4-20 mol of content of a SiH group will be 0.4-10 mol to the sum total of the alkenyl group in a constituent, and hydroxyl, when obtaining a fizz constituent, the quantity used as 2-20 mol is preferred. The above-mentioned loadings harden a constituent by the dehydrogenation of the hydroxyl combined with the hydrosilylation reaction of the alkenyl group combined with the silicon atom in the (A) ingredient, and the SiH group in the (B) ingredient, or the silicon atom in the (A) ingredient, and the SiH group in the (B) ingredient, That is, it is desirable in order to form the three-dimensional structure of cross linkage and to consider it as an elastomer. If the quantity of a SiH group is less than 0.4 mol or it exceeds 20 mol, sufficient bridge construction hardening may not be performed.

[0014] The viscosity at 25 ** of the (B) ingredient has the good handling workability of the constituent obtained, And since the physical characteristic of the silicone rubber elastic body which is a hardened material of a constituent, or a silicone rubber firing object (silicone sponge) is good, it is preferred that it is within the limits of 0.2 - 1,000cp, and it is still more preferred that it is within the limits of 0.5 - 500cp.

[0015] As an ORGANO hydrogen polysiloxane of such a (B) ingredient, For example, a methylhydrogensiloxane ring polymer, a methylhydrogensiloxane dimethylsiloxane annular copolymer, Chain both-ends trimethylsiloxy group blockade methyl hydrogen polysiloxane, A chain both-ends trimethylsiloxy group blockade dimethylsiloxane methylhydrogensiloxane copolymer, A chain both-ends trimethylsiloxy group blockade methylhydrogensiloxane diphenyl siloxane copolymer, A chain both-ends trimethylsiloxy group blockade dimethylsiloxane methylhydrogensiloxane diphenyl siloxane copolymer, Chain both-ends dimethyl hydrogen siloxy group blockade dimethylpolysiloxane, A chain both-ends dimethyl hydrogen siloxy group blockade dimethylsiloxane methylhydrogensiloxane copolymer, A chain both-ends dimethyl hydrogen siloxy group

blockade dimethylsiloxane methylhydrogensiloxane diphenyl siloxane copolymer, a chain both-ends dimethyl hydrogen siloxy group blockade dimethylsiloxane diphenyl siloxane copolymer, A chain both-ends dimethyl hydrogen siloxy group blockade methylhydrogensiloxane diphenyl siloxane copolymer, Chain both-ends dimethyl hydrogen siloxy group blockade methylphenyl polysiloxane, chain both-ends dimethyl hydrogen siloxy group blockade diphenylpolysiloxane, and formula: $R'_3SiO_{1/2}$ (R' has the same meaning as the above here.) the following -- it is the same -- the ORGANO hydrogen polysiloxane copolymer which consists of the siloxane units shown, siloxane units shown by formula: $R'_2HSiO_{1/2}$, and siloxane units shown per formula: $SiO_{4/2}$. Formula: R' The ORGANO hydrogen polysiloxane copolymer which consists of siloxane units shown by $_2HSiO_{1/2}$, and siloxane units shown per formula: $SiO_{4/2}$, Formula: The ORGANO hydrogen polysiloxane copolymer etc. which consist of siloxane units shown per siloxane-units [which are shown by $R'HSiO_{2/2}$], siloxane-units [which are shown per formula: $R'SiO_{3/2}$], and/or formula: $HSiO_{3/2}$ are mentioned. These ORGANO hydrogen polysiloxanes are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0016](C) The platinum metal system catalyst of a platinum metal system catalyst (C) ingredient is used as a catalyst which promotes the above-mentioned hydrosilylation reaction. This platinum metal system catalyst may be publicly known, and For example, platinum black, Platinum metal simple substance; platinum chlorides, such as rhodium and palladium, chloroplatinic acid, and chloroplatinate; denaturing alcohol chloroplatinic acid; A platinum chloride, A complex with chloroplatinic acid or chloroplatinate and an olefin, aldehyde, a vinyl group content siloxane (for example, vinyl siloxane), or acetylene alcohol; Platinum black, The thing; rhodium olefin complex which made platinum metals, such as palladium, support on carriers, such as alumina, silica, and carbon; although chlorotris(triphenylphosphine) rhodium (Wilkinson catalyst) etc. are mentioned, The platinum chloride complex of a vinyl siloxane is used suitably. The loadings of a catalyst are a quantity usually preferably set to 1-200 ppm 0.1-1000 ppm to the sum total of the (A) ingredient and the (B) ingredient as a platinum metal. In less than 0.1 ppm, this quantity will become disadvantageous economically, if an addition hardening reaction does not fully advance but exceeds 1000 ppm. As for the concentration of the active principle in a catalyst, it is preferred that it is 0.1 to 50 % of the weight as a platinum metal atom.

[0017](D) With the constituent of this invention, the clay of a clay (D) ingredient is the most important ingredient, and is used as a bulking agent. This bulking agent is a new bulking agent which was not used for the organopolysiloxane constituent conventionally. A clay bulking agent does not have catalyst poison, and since manufacture is easy, the quality for every manufacture is constant and, for this reason, it has the operation which gives the characteristics, such as good preservability, hardenability and an outstanding mechanical strength, an adhesive property, heat resistance, and weatherability, to a constituent. As for the mean particle diameter of clay, 0.01-10 micrometers is preferred. When physical properties large to particle size distribution and stabilized in it in less than 0.01 micrometer may be hard to be acquired and it exceeds 10 micrometers, a mechanical strength and an adhesive property may be inferior, or it may sediment in the constituent of hypoviscosity. It can usually ask for this particle diameter (mean particle diameter) as

a weighted mean value (median size) in the size distribution measuring device by means, such as laser beam diffraction, etc.

[0018](D) Especially as clay of an ingredient, although not restricted to the kind and physical properties, For example, acid hydrous clay, neutral hydrous clay, simple calcination clay, and its heat treatment article, The heat treatment article of surface treatment clay, calcination and surface treatment clay (what was processed by the finishing agent after calcinating raw material clay) and its heat treatment article, the heat treatment article of special calcination clay (clay calcinated after washing the surface with water and removing a part for ion), etc. are mentioned. In this case, calcination means the processing which carries out the biscuit of the powder (clay) at about 800-1200 **, and heat treatment is heated at about 150-200 **, and means the processing which removes the moisture etc. which are contained in clay (drying).

[0019] Acid hydrous clay has Burgess No.10, No.40, No.60, and No.90 grade with a commercial item with the clay of 12 to 16% of loss in quantity, for example at the time of 25-the oil absorption 45g/100g, pH 3.5-5.5, and red heat. Loss in quantity is the value measured by the method specified to JIS K-5101/23, and a BET adsorption method (DIN-66131), respectively at the time of oil absorption and red heat (it is below the same). Neutral hydrous clay has Burgess No.20, the thermostat grade H, poly clay, etc. with a commercial item with the clay of 12 to 16% of loss in quantity, for example at the time of 30-the oil absorption 45g/100g, pH 6.5-7.5, and red heat. Simple calcination clay is clay of 3% or less of loss in quantity at the time of 45-the oil absorption 65g/100g, pH 4.5-6.5, and red heat, and there are the Burgess icecap K, an iceberg, and No.30 grade in a commercial item, for example.

[0020] The heat treatment article of simple calcination clay is obtained by heat-treating the above-mentioned simple calcination clay at 150-200 ** for 2 to 3 hours, and is the clay of 3% or less of loss in quantity at the time of 45-the oil absorption 65g/100g, pH 3.5-7.5, and red heat. Calcination and surface treatment clay are clay of 3% or less of loss in quantity at the time of 50-the oil absorption 65g/100g, pH 6.0-8.0, and red heat, It is obtained by processing raw material clay at 800-1200 ** after 2 to 10-hour calcination, and by a finishing agent (for example, organosilanes, such as dimethyldichlorosilane, methylvinyl dichlorosilane, and dimethylvinylchlorosilane, rosin acid, higher fatty acid). In a commercial item, there are the Burgess icecap KE, CB, 5178, and 2211 grades, for example. The heat treatment article of calcination and surface treatment clay is obtained with the clay of 3% or less of loss in quantity by heat-treating said calcination and surface treatment clay at 150-200 ** for 2 to 3 hours at the time of 45-the oil absorption 65g/100g, pH 5-8, and red heat. The heat treatment article of special calcination clay is the Sir MOOPU tic type special calcination clay of 3% or less of loss in quantity at the time of 50-the oil absorption 75g/100g, pH 4.0-6.5, and red heat, and the Burgess OPUCHI white P, No.30-P, Thailand Singh, etc. are mentioned as a commercial item.

[0021](D) The loadings of an ingredient are usually 5 - 100 weight section preferably 0.01 to 200 weight section to (A) ingredient 100 weight section. When the above-mentioned operation effect may not arise and these loadings exceed 200 weight sections on the other hand in less than 0.01 weight sections, it may be inferior to a rubber physical property -- it is weak and elasticity is lost.

[0022] within the limits which does not spoil the purpose of this invention in the

constituent of other optional component this inventions -- an addition reaction depressant, inorganic bulking agents other than the (D) ingredient (clay), and other additive agents -- an addition reaction depressant and/or inorganic bulking agents other than clay can be preferably added as an optional component. As an addition reaction depressant, vinyl group content organopolysiloxane, acetylene alcohol, triallyl isocyanurate, alkyl maleate, hydroperoxide, tetramethylethylenediamine, benzotriazols, and those mixtures are mentioned, for example. This addition reaction depressant may be used in the form of the catalyst and a depressant integral-type compound which is obtained by contacting by the catalyst of the (C) ingredient, fusion, or a molten state. Ten or less weight sections are suitable for the addition of an addition reaction depressant to (A) ingredient 100 weight section.

[0023]As inorganic bulking agents other than an ingredient, for example (D) Fine-powder-form pyrogenic silica, fine-powder-form sedimentation nature silica, Quartz powder, alumina, aluminium hydroxide, carbon black, silver dust, gold dust, a magnesium compound (except for carbonate), a flower of zinc, zinc carbonate, surface treatment magnesium carbonate, surface treatment calcium carbonate, etc. are mentioned. These are added in order to raise the physical intensity as a silicone elastomer, and hardness further. 200 or less weight sections are suitable for the addition of these inorganic bulking agents to (A) ingredient 100 weight section.

[0024]Alkoxy silyl groups, an epoxy group, a hydrosilyl group, an acrylic group, a hydroxy silyl group (however, since an amino group containing compound like amino group content organicity Silang serves as catalyst poison), etc. the substance (especially - an organosilane.) containing one or more sorts of bases chosen from removing an amino group Diluents, such as bonding assistant; nonresponsive ORGANO polish ROKISANN which consists of organic silicon compounds or those mixtures, such as the ORGANO siloxane; The compound which can serve as a source of foaming by having a hydroxyl group, For example, water, alcohol, silanol group content compound; viscosity and a hardness modifier; Inorganic pigments, such as cobalt blue, Fire-resistant heat resistance and improver; antifungal agent; antimicrobial agent; glass-balloons; flattening; photoinitiators, such as colorant; cerium oxide, such as organic dye, such as azo and anthracene, zinc carbonate, manganese carbonate, red ocher, titanium oxide, and carbon black; addition of perfume etc. is also possible.

[0025]The constituent of preparation this invention of a constituent mixes the (A) ingredient and the (B) ingredient, for example, and after adding the granular material of the (D) ingredient to this and carrying out stirring mixing enough, if they are the (C) ingredient and necessity, it can prepare them other optional components and by adding an addition reaction depressant and/or inorganic bulking agents other than clay preferably.

[Example]Although an example and a comparative example are given to below, this invention is not limited to these examples.

[0026][Comparative example 1]. The example chain both ends of the constituent which uses heavy calcium carbonate as a bulking agent were blocked by the dimethylvinyl siloxy group. At 25 **, the viscosity of 10000cp. 100g of dimethylpolysiloxane which it has; An average degree of polymerization. 1.8g of things by which five units of them were constituted from a dimethylsiloxane methylhydrogensiloxane copolymer by which the (average repeating unit) was blocked by 15 and chain both ends were blocked with the trimethylsilyl group per methylhydrogensiloxane The mole ratio (it is hereafter

described as a H/Vi ratio) of the hydrogen atom combined with the silicon atom in the (B) ingredient to 1 mol of vinyl groups combined with the silicon atom in [(A) ingredient is 1.4]. ; 60g of heavy calcium carbonate (Shiraishi industrial SOFUTON 1200); the quantity set to 50 ppm with platinum concentration in acetylene alcohol system reaction inhibitor 0.4g;, and chloroplatinic acid and a vinyl group content siloxane complex was mixed, and the addition hardening type organopolysiloxane constituent was prepared. Although this constituent was hardened with heating of 120 °C / 30min, it stopped hardening on the conditions after 5-hour preservation.

[0027][Comparative example 2]. The example chain both ends of the constituent using zinc carbonate as a bulking agent were blocked by the dimethylvinyl siloxy group. At 25 °C, the viscosity of 10000cp. 1.8g of; with a dimethylpolysiloxane of 100g which it has things by which five units of them were constituted from a dimethylsiloxane methylhydrogensiloxane copolymer by which the average degree of polymerization was blocked by 15, and chain both ends were blocked with the trimethylsilyl group per methylhydrogensiloxane. (H/Vi ratio;1.4); The quantity set to 50 ppm with platinum concentration in 50g of zinc carbonate (zinc carbonate S by Toho Zinc Co., Ltd.); acetylene alcohol system reaction inhibitor 0.4g;, and chloroplatinic acid and a vinyl group content siloxane complex is mixed. Although the addition hardening type organopolysiloxane constituent was prepared, promptly, it foamed to this constituent and it was discolored in black, and even if heated at 120 °C, it was not hardened.

[0028][Example 1]. The example chain both ends of the constituent using acid hydrous clay as a bulking agent were blocked by the dimethylvinyl siloxy group. At 25 °C, the viscosity of 10000cp. 1.8g of; with a dimethylpolysiloxane of 100g which it has things by which five units of them were constituted from a dimethylsiloxane methylhydrogensiloxane copolymer by which the average degree of polymerization was blocked by 15, and chain both ends were blocked with the trimethylsilyl group per methylhydrogensiloxane. (H/Vi ratio;1.4); By the mean particle diameter of 0.8 micrometer, and pH 4.5 silica, 45%, 60g of acid hydrous clay (Burgess No.10) of the oil absorption 36g/100g; The quantity set to 50 ppm with platinum concentration in acetylene alcohol system reaction inhibitor 0.4g;, and chloroplatinic acid and a vinyl group content siloxane complex is mixed, After stirring well, it defoamed under the vacuum and the addition hardening type organopolysiloxane constituent was prepared. This constituent was stiffened with heating of 120 °C / 15min, and sheet material nature was measured according to JIS K6301 about the obtained elastomer. After saving this constituent it divided into two so that the (B) ingredient and the (C) ingredient might become separate, and also was prepared similarly for 45 days at 40 °C, when it was made to harden on the conditions, the good elastomer which shows the almost same physical properties was obtained.

[0029][Example 2]. The example chain both ends of the constituent using neutral hydrous clay as a bulking agent were blocked by the dimethylvinyl siloxy group. At 25 °C, the viscosity of 10000cp. 1.8g of; with a dimethylpolysiloxane of 100g which it has things by which five units of them were constituted from a dimethylsiloxane methylhydrogensiloxane copolymer by which the average degree of polymerization was blocked by 15, and chain both ends were blocked with the trimethylsilyl group per methylhydrogensiloxane. (H/Vi ratio;1.4); By the mean particle diameter of 0.8 micrometer, and pH 6.9 silica, 45%, The 60g of neutral hydrous clay (Burgess No.20);

acetylene alcohol system reaction inhibitor 0.4g of the oil absorption 36g/100g; The quantity set to 50 ppm with platinum concentration in chloroplatinic acid and a vinyl group content siloxane complex is mixed, After stirring well, it defoamed under the vacuum and the addition hardening type organopolysiloxane constituent was prepared. This constituent was stiffened with heating of 120 °C / 15min, and sheet material nature was measured according to JIS K6301 about the obtained elastomer. After saving this constituent it divided into two so that the (B) ingredient and the (C) ingredient might become separate, and also was prepared similarly for 45 days at 40 °C, when it was made to harden on the conditions, the good elastomer which shows the almost same physical properties was obtained.

[0030][Example 3]. The example chain both ends of the constituent using simple calcination clay as a bulking agent were blocked by the dimethylvinyl siloxy group. At 25 °C, the viscosity of 10000cp. 1.8g of; with a dimethylpolysiloxane of 100g which it has things by which five units of them were constituted from a dimethylsiloxane methylhydrogensiloxane copolymer by which the average degree of polymerization was blocked by 15, and chain both ends were blocked with the trimethylsilyl group per methylhydrogensiloxane. (H/Vi ratio;1.4); By the mean particle diameter of 1.0 micrometer, and pH 5.6 silica, 51%, The 60g of simple calcination clay (Burgess icecap K); acetylene alcohol system reaction inhibitor 0.4g of the oil absorption 53g/100g; The quantity set to 50 ppm with platinum concentration in chloroplatinic acid and a vinyl group content siloxane complex is mixed, After stirring well, it defoamed under the vacuum and the addition hardening type organopolysiloxane constituent was prepared. This constituent was stiffened with heating of 120 °C / 15min, and sheet material nature was measured according to JIS K6301 about the obtained elastomer. After saving this constituent it divided into two so that the (B) ingredient and the (C) ingredient might become separate, and also was prepared similarly for 45 days at 40 °C, when it was made to harden on the conditions, the good elastomer which shows the almost same physical properties was obtained.

[Claim 1](A) Organopolysiloxane which contains two or more alkenyl groups or two or more hydroxyls in a molecule, (B) The ORGANO hydrogen polysiloxane which contains a hydrogen atom combined with a silicon atom in [two or more] a molecule, (C) platinum metal system catalyst, and an organopolysiloxane constituent containing (D) clay.

[Claim 2](D) The organopolysiloxane constituent according to claim 1 whose clay of an ingredient is acid hydrous clay of 12 to 16% of loss in quantity at the time of 25-the oil absorption 45g/100g, pH 3.5-5.5, and red heat.

[Claim 3](D) The organopolysiloxane constituent according to claim 1 whose clay of an ingredient is neutral hydrous clay of 12 to 16% of loss in quantity at the time of 30-the oil absorption 45g/100g, pH 6.5-7.5, and red heat.

[Claim 4](D) The organopolysiloxane constituent according to claim 1 whose clay of an ingredient is simple calcination clay of 3% or less of loss in quantity at the time of 45-the oil absorption 65g/100g, pH 4.5-6.5, and red heat.

[Claim 5](D) The organopolysiloxane constituent according to claim 1 whose clay of an ingredient is clay processed by a finishing agent after calcination of 3% or less of loss in quantity at the time of 50-the oil absorption 65g/100g, pH 6.0-8.0, and red heat.

[Claim 6](D) The organopolysiloxane constituent according to claim 1 whose clay of an ingredient is Sir MOOPU tic type calcination clay of 3% or less of loss in quantity at the time of 50-the oil absorption 75g/100g, pH 4.0-6.5, and red heat.

[Claim 7]The organopolysiloxane constituent according to claim 1 which contains an addition reaction depressant as a (E) ingredient.

[Claim 8]The organopolysiloxane constituent according to claim 1 which contains inorganic bulking agents other than clay as a (F) ingredient.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-7921
(P2000-7921A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 L 83/07		C 0 8 L 83/07	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
3/34		3/34	
5/00		5/00	
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-194995

(22) 出願日 平成10年6月25日 (1998.6.25)

(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(72) 発明者 村松 宏信
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内
(72) 発明者 田中 耕一
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内
(74) 代理人 100084308
弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルガノポリシロキサン組成物

(57) 【要約】

【課題】 充填剤として、触媒毒がなく、製造が容易で、製造毎の品質が一定であるクレーを用いることにより、良好な保存性、硬化性を有する上、機械的強度、接着性、耐熱性、耐候性等の特性に優れた安価な付加硬化型シリコン組成物又は脱水素硬化型発泡性シリコン組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 分子中に2個以上のアルケニル基又は2個以上のヒドロキシル基を含有するオルガノポリシロキサン、(B) 珪素原子に結合した水素原子を分子中に2個以上含むオルガノハイドロジェンポリシロキサン、(C) 白金族金属系触媒、及び(D) クレーを含有してなるオルガノポリシロキサン組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中に2個以上のアルケニル基又は2個以上のヒドロキシル基を含有するオルガノポリシロキサン、(B) 珪素原子に結合した水素原子を分子中に2個以上含むオルガノハイドロジェンポリシロキサン、(C) 白金族金属系触媒、及び(D) クレーを含有してなるオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項2】 (D) 成分のクレーが、吸油量25～45g/100g、pH3.5～5.5及び灼熱時減量12～16%の酸性含水クレーである請求項1記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項3】 (D) 成分のクレーが、吸油量30～45g/100g、pH6.5～7.5及び灼熱時減量12～16%の中性含水クレーである請求項1記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項4】 (D) 成分のクレーが、吸油量45～65g/100g、pH4.5～6.5及び灼熱時減量3%以下の単純焼成クレーである請求項1記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項5】 (D) 成分のクレーが、吸油量50～65g/100g、pH6.0～8.0及び灼熱時減量3%以下の、焼成後、表面処理剤で処理されたクレーである請求項1記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項6】 (D) 成分のクレーが、吸油量50～75g/100g、pH4.0～6.5及び灼熱時減量3%以下の、サーモオプチックタイプの焼成クレーである請求項1記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項7】 更に(E) 成分として、付加反応抑制剤を含有する請求項1記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項8】 更に(F) 成分として、クレー以外の無機充填剤を含有する請求項1記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保存安定性、接着性、耐熱性、耐候性等に優れたゴム弾性体を形成する、室温又は加熱硬化性の付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物又は脱水素硬化型発泡性オルガノポリシロキサン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】現在シリコン工業においては、押出成型、圧縮成型又は射出成型等の分野で接着剤、コーティング材、型取り材、ポッティング材、発泡体、液状或いはミラブルゴム等の材料として付加反応硬化型のオルガノポリシロキサン(シリコン)組成物が広く用いられている。これらの各用途において、組成物に接着性、機械的強度、耐熱性、耐候性等の特性を付与するために、各種の無機粉体からなる充填剤を添加する方法が採られている。ここで使用される無機充填剤としては、シリカ

系や炭酸塩(例えば炭酸カルシウム)系のものが一般的である。

【0003】しかしシリカ系充填剤の場合は、優れた耐熱性、耐候性を与えるものの、その製造に、乾式法、湿式法を問わず煩雑な工程が必要であり、このため製造毎の品質にムラが生じる上、組成物としてのコストも高くなる。一方、炭酸塩系充填剤の場合は、組成物としての製造コストは安い、炭酸塩の塩基性のために組成物に含まれる白金触媒に対して触媒毒となり、添加後すぐに触媒を不活性化させて、硬化不良を起こすので、接着性、機械的強度等に優れた組成物は得られない。このような状況の中で、付加硬化型又は脱水素硬化型シリコン組成物に、保存性、硬化性を損なうことなく、充分な機械的強度、接着性、耐熱性、耐候性等の特性を与える安価な充填剤の開発が強く要求されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような状況に鑑みなされたもので、その目的は、充填剤として、触媒毒がなく、製造が容易で、製造毎の品質が一定であるクレーを用いることにより、良好な保存性、硬化性を有する上、機械的強度、接着性、耐熱性、耐候性等の特性に優れた安価で、かつ単純な配合操作で均一な品質のゴム硬化物を与える付加硬化型シリコン組成物又は脱水素硬化型発泡性シリコン組成物を提供するものである。

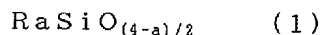
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは従来技術で要求される充填剤について鋭意研究を重ねた結果、充填剤としてクレーを用いることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0006】即ち本発明は、(A) 分子中に2個以上のアルケニル基又は2個以上のヒドロキシル基を含有するオルガノポリシロキサン、(B) 珪素原子に結合した水素原子を分子中に2個以上含むオルガノハイドロジェンポリシロキサン、(C) 白金族金属系触媒、及び(D) クレーを含有してなるオルガノポリシロキサン組成物を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】(A) オルガノポリシロキサン (A) 成分のオルガノポリシロキサンは、分子中に2個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基又は2個以上のケイ素原子に結合したヒドロキシル基、即ち、シラノール基を含有するもので、本発明組成物のベースポリマーとして使用される。具体的には、下記平均組成式(1)で示されるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン又はヒドロキシル基含有オルガノポリシロキサンが挙げられる。



(但し、Rはヒドロキシル基、又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基、aは1.85～2.4の数であ

る。)

【0008】式(1)において、Rはヒドロキシル基、又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基である。この1価炭化水素基の炭素数は1~12、特に1~8の範囲が好ましい。このような1価炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、デシル等のアルキル基；ビニル、アリル、プロベニル、イソプロベニル、ブテニル、イソブテニル、ヘキセニル等のアルケニル基；フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル等のアリール基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアラールキル基；クロロメチル、プロモエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル等のハロゲン置換アルキル基などのハロゲン置換炭化水素基が挙げられる。Rが複数の場合は、同一でも異なってもよい。aは1.85~2.4、好ましくは1.95~2.1の数である。

【0009】このオルガノポリシロキサンは、主鎖が基本的に $R_2SiO_{2/2}$ で示されるジオルガノシロキサン単位の繰返しからなり、分子鎖両末端が $R_3SiO_{1/2}$ で示されるトリオルガノシロキシ基又はジオルガノヒドロキシシロキシ基で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが一般的であるが、これは一部に $RSiO_{3/2}$ 単位や SiO_2 単位を含んだ分岐状や三次元網状のものであってもよい。

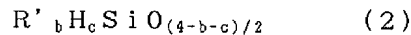
【0010】このようなオルガノポリシロキサンにおいて、アルケニル基および水酸基(ヒドロキシル基)は分子鎖末端のケイ素原子に結合したものであっても、分子鎖途中のケイ素原子に結合したものであってもよく、この両方に結合したものであってもよいが、これらのアルケニル基、水酸基は、(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの、珪素原子に結合した水素原子(SiH基)と共に、ヒドロシリル化(付加)反応あるいは脱水素反応により架橋反応に寄与する官能基であり、1分子中の全R基に対して、それぞれ0.001~5mol%、特に0.01~1mol%の範囲が好ましい。0.001mol%より少ないと、硬化した成型物が強度的に弱いものとなってゴム弾性体として機能しないことがある。一方、5mol%より多いと、架橋密度が高すぎて硬化物が脆くなることがある。

【0011】更に、このオルガノポリシロキサンの粘度は、特に制限されず、通常、25℃における粘度が50~500, 000cP(センチポイズ)、好ましくは100~100, 000cP程度のものが使用されるが、特に作業性に好適な粘度として100~10, 000cPの低粘度のものが推奨される。これらはいずれも公知の製造方法により製造することができる。(A)成分のオルガノポリシロキサンは、単独で又は2種以上組み合わせ使用できる。

【0012】

(B)オルガノハイドロジェンポリシロキサン

(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、SiH基(即ち、ケイ素原子に結合した水素原子)を1分子中に2個以上、好ましくは3個以上含むもので、前述のように(A)成分のオルガノポリシロキサンと共に、架橋反応に寄与する成分である。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、具体的には下記の平均組成式(2)：



(但し、R'は脂肪族不飽和結合又はヒドロキシル基を含まない、置換もしくは非置換の1価炭化水素基、bは0.7~2.2、好ましくは1~2の数、cは0.002~1.2、好ましくは0.01~1の数であって、且つb及びcは、b+c=0.8~2.5、好ましくは1~2.3を満足する。)で示されるものが好適に使用され、その分子構造にも特に制限はなく、直鎖状、環状、分岐状、三次元網状(レジン状)などのいずれであってよい。このR'としては、前記平均組成式(1)のRにおいてアルケニル基以外の例示と同じものを挙げるのができ、特にメチル基、フェニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基が好ましい。

【0013】ここで、(B)成分の配合量は、SiH基の含有量が、組成物中のアルケニル基及びヒドロキシル基の合計に対して0.4~20モル、特に0.4~10モルとなる量が好ましいが、発泡性組成物を得る場合は、2~20モルとなる量が好ましい。上記配合量は、(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基と(B)成分中のSiH基とのヒドロシリル化反応あるいは(A)成分中のケイ素原子に結合したヒドロキシル基と(B)成分中のSiH基との脱水素反応によって組成物を硬化、即ち三次元の架橋構造を形成してエラストマーとするために好ましい。SiH基の量が0.4モルに満たないか20モルを超えると、十分な架橋硬化が行われないことがある。

【0014】また(B)成分の25℃における粘度は、得られる組成物の取扱作業性が良好であること、及び組成物の硬化物であるシリコンゴム弾性体又はシリコンゴム発砲体(シリコンスポンジ)の物理的特性が良好であることから、0.2~1, 000cPの範囲内にあることが好ましく、0.5~500cPの範囲内にあることが更に好ましい。

【0015】このような(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、メチルハイドロジェンシロキサン環状重合体、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン

共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルポリシロキサン、式： $R'_3SiO_{1/2}$ （ここで R' は前記と同じ意味を有する。以下同じ）で示されるシロキサン単位と式： $R'_2HSiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ 単位で示されるシロキサン単位とからなるオルガノハイドロジェンポリシロキサン共重合体、式： $R'_2HSiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ 単位で示されるシロキサン単位とからなるオルガノハイドロジェンポリシロキサン共重合体、式： $R'_HSiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R'_SiO_{3/2}$ 単位で示されるシロキサン単位及び／又は式： $HSiO_{3/2}$ 単位で示されるシロキサン単位とからなるオルガノハイドロジェンポリシロキサン共重合体等が挙げられる。これらのオルガノハイドロジェンポリシロキサンは単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。

【0016】(C) 白金族金属系触媒

(C) 成分の白金族金属系触媒は、上記ヒドロシリル化反応を促進する触媒として使用される。この白金族金属系触媒は、公知のものでよく、例えば、白金ブラック、ロジウム、パラジウム等の白金族金属単体；塩化白金、塩化白金酸及び塩化白金酸塩；アルコール変性塩化白金酸；塩化白金、塩化白金酸又は塩化白金酸塩とオレフィン、アルデヒド、ビニル基含有シロキサン（例えばビニルシロキサン）又はアセチレンアルコール等との錯体；白金黒、パラジウム等の白金族金属をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体上に担持させたもの；ロジウム・オレフィンコンプレックス；クロロトリス（トリフェニルフォスフィン）ロジウム（ウィルキンソン触媒）等が挙げられるが、好適にはビニルシロキサンの塩化白金錯体を使用される。触媒の配合量は、白金族金属として、

(A) 成分と (B) 成分との合計に対して通常0.1～1000ppm、好ましくは1～200ppmになる量である。この量が0.1ppm未満では、付加硬化反応が十分に進行せず、1000ppmを超えると経済的に不利となる。なお、触媒中の有効成分の濃度は、白金族

金属原子として0.1～50重量%であることが好ましい。

【0017】(D) クレー

(D) 成分のクレーは本発明の組成物で最も重要な成分で、充填剤として使用される。この充填剤は従来、オルガノポリシロキサン組成物には使用されていなかった新規な充填剤である。クレー充填剤は、触媒毒がなく、製造が容易なので、製造毎の品質が一定であり、このため、組成物に良好な保存性、硬化性、及び優れた機械的強度、接着性、耐熱性、耐候性等の特性を与える作用を有する。クレーの平均粒径は、0.01～10 μ mが好ましい。0.01 μ m未満では、粒度分布にばらつきが大きく、安定した物性が得られにくいことがあり、また10 μ mを超えると、機械的強度や接着性が劣ったり、低粘度の組成物中では沈降したりすることがある。この粒径（平均粒径）は、通常、レーザー光回折等の手段による粒度分布測定装置における重量平均値（メジアン径）等として求めることができる。

【0018】(D) 成分のクレーとしては、その種類、物性に特に制限されるものではないが、例えば酸性含水クレー、中性含水クレー、単純焼成クレー及びその熱処理品、表面処理クレーの熱処理品、焼成・表面処理クレー（原料クレーを焼成後、表面処理剤で処理したもの）及びその熱処理品、特殊焼成クレー（表面を水で洗浄し、イオン分を除去した後に焼成したクレー）の熱処理品等が挙げられる。なお、この場合、焼成とは800～1200℃程度で粉（クレー）を素焼きする処理を意味するもので、熱処理とは150～200℃程度に加熱して、クレーに含有される水分等を除去（脱水）する処理を意味するものである。

【0019】酸性含水クレーは、吸油量25～45g/100g、pH3.5～5.5及び灼熱時減量12～16%のクレーで、市販品では、例えばバージェス社製No.10、No.40、No.60、No.90等がある。なお、吸油量及び灼熱時減量は、それぞれJISK-5101/23、BET法（DIN-66131）に規定される方法で測定された値である（以下同じ）。中性含水クレーは、吸油量30～45g/100g、pH6.5～7.5及び灼熱時減量12～16%のクレーで、市販品では、例えばバージェス社製No.20、サーモグレイスH、ポリクレー等がある。単純焼成クレーは、吸油量45～65g/100g、pH4.5～6.5及び灼熱時減量3%以下のクレーで、市販品では、例えばバージェス社製アイスキューブK、アイスバーグ、No.30等がある。

【0020】単純焼成クレーの熱処理品は、上記単純焼成クレーを例えば150～200℃で2～3時間熱処理して得られるもので、吸油量45～65g/100g、pH3.5～7.5及び灼熱時減量3%以下のクレーである。焼成・表面処理クレーは、吸油量50～65g/

100g、pH6.0~8.0及び灼熱時減量3%以下のクレーで、原料クレーを例えば800~1200℃で2~10時間焼成後、表面処理剤(例えばジメチルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等のオルガノシラン、ロジン酸、高級脂肪酸)で処理して得られる。市販品では、例えばバーゲス社製アイスキューブKE、CB、5178、2211等がある。焼成・表面処理クレーの熱処理品は、吸油量45~65g/100g、pH5~8及び灼熱時減量3%以下のクレーで、前記焼成・表面処理クレーを例えば150~200℃で2~3時間熱処理して得られる。特殊焼成クレーの熱処理品は、吸油量50~75g/100g、pH4.0~6.5及び灼熱時減量3%以下の、サーモオプチックタイプの特種焼成クレーで、市販品としてはバーゲス社製オプチホワイトP、No. 30-P、タイシン等が挙げられる。

【0021】(D)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対し、通常0.01~200重量部、好ましくは5~100重量部である。この配合量が0.01重量部未満では、上記作用効果が生じないことがあり、一方、200重量部を超えると、脆くて弾性がなくなるなど、ゴム物性に劣ることがある。

【0022】その他の任意成分
本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲内で、更に付加反応抑制剤、(D)成分(クレー)以外の無機充填剤、その他の添加剤、好ましくは付加反応抑制剤及び/又はクレー以外の無機充填剤を任意成分として添加することができる。付加反応抑制剤としては、例えばビニル基含有オルガノポリシロキサン、アセチレンアルコール、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレエート、ヒドロパーオキシド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール及びそれらの混合物が挙げられる。また、この付加反応抑制剤は(C)成分の触媒と融解又は溶解状態で接触させて得られるような、触媒・抑制剤一体型化合物の形で用いてもよい。付加反応抑制剤の添加量は、(A)成分100重量部に対し、10重量部以下が適当である。

【0023】(D)成分以外の無機充填剤としては、例えば微粉状焼成シリカ、微粉状沈降性シリカ、石英粉、アルミナ、水酸化アルミニウム、カーボンブラック、銀粉、金粉、マグネシウム化合物(炭酸塩は除く)、亜鉛華、炭酸亜鉛、表面処理炭酸マグネシウム、表面処理炭酸カルシウム等が挙げられる。これらはシリコーンエラストマーとしての物理的強度、硬さを更に上げるために添加される。これらの無機充填剤の添加量は、(A)成分100重量部に対し、200重量部以下が適当である。

【0024】また、アルコキシシリル基、エポキシ基、ヒドロシリル基、アクリル基、ヒドロキシシリル基等(但し、アミノ基含有有機シランのようなアミノ基含有

化合物は触媒毒となるので、アミノ基は除く)から選択される基を1種以上含有する物質(特にオルガノシラン、オルガノシロキサンなどの有機ケイ素化合物)又はそれらの混合物からなる接着助剤;非反応性オルガノポリシロキサン等の希釈剤;水酸基を有することにより発泡源となり得る化合物、例えば水、アルコール、シラノール基含有化合物;粘度・硬さ調節剤;コバルトブルー等の無機顔料、アゾ、アントラセン等の有機染料等の着色剤;酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マンガ、ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック等の耐熱性・難燃性向上剤;防かび剤;抗菌剤;ガラスパルーン;艶消し剤;光開始剤;香料等の添加も可能である。

【0025】組成物の調製

本発明の組成物は、例えば(A)成分と(B)成分とを混合し、これに(D)成分の粉体を添加して充分攪拌混合した後、(C)成分及び必要ならば他の任意成分、好ましくは付加反応抑制剤及び/又はクレー以外の無機充填剤を加えることにより調製できる。

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0026】[比較例1] 充填剤として重質炭酸カルシウムを使用した組成物の例

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン100g;平均重合度(平均繰返し単位)が15で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体でその中の5単位がメチルヒドロジェンシロキサン単位で構成されたもの1.8g〔(A)成分中のケイ素原子に結合したビニル基1モルに対する(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子のモル比(以下、H/Vi比と記す)は1.4〕;重質炭酸カルシウム(白石工業(株)ソフトン1200)60g;アセチレンアルコール系反応抑制剤0.4g;及び塩化白金酸・ビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合して付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製した。この組成物は120℃/30minの加熱で硬化したが、5時間保存後には同条件で硬化しなくなった。

【0027】[比較例2] 充填剤として炭酸亜鉛を用いた組成物の例

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン100g;平均重合度が15で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体でその中の5単位がメチルヒドロジェンシロキサン単位で構成されたもの1.8g(H/Vi比:1.4);炭酸亜鉛(東邦亜鉛(株)製炭酸亜鉛S)50g;アセチレンアルコール系反応抑制剤0.4g;及び塩化白金酸・ビ

ニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合して付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製したが、この組成物は、直ちに発泡、黒変し、120℃に加熱しても硬化しなかった。

【0028】[実施例1] 充填剤として酸性含水クレーを用いた組成物の例

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン100g；平均重合度が15で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体でその中の5単位がメチルハイドロジェンシロキサン単位で構成されたもの1.8g (H/Vi比；1.4)；平均粒径0.8μm、pH4.5、シリカ分45%、吸油量36g/100gの酸性含水クレー（バーゲス社製No. 10）60g；アセチレンアルコール系反応抑制剤0.4g；及び塩化白金酸・ビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合し、よく攪拌した後、真空下で脱泡し、付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製した。この組成物を120℃/15minの加熱で硬化させ、得られたエラストマーについてJIS K6301に従ってシート物性を測定した。また、(B)成分と(C)成分が別々になるように2つに分割した他は同様にして調製した該組成物を、40℃で45日間保存した後、同条件で硬化させたところ、ほぼ同様の物性を示す良好なエラストマーが得られた。

【0029】[実施例2] 充填剤として中性含水クレーを用いた組成物の例

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン100g；平均重合度が15で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体でその中の5単位がメチルハイドロジェンシロキサン単位で構成されたもの1.8g (H/Vi比；1.4)；平均粒径0.8μm、pH6.9、シリカ分45%、吸油量36g/100gの中性含水クレー（バーゲス社製No. 20）60g；アセチレンアルコール系反応抑制剤0.4g；塩化白金酸・ビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合し、よく攪拌した後、真空下で脱泡し、付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製した。この組成物を120℃/15minの加熱で硬化させ、得られたエラストマーについてJIS K6301に従ってシート物性を測定した。また(B)成分と(C)成分が別々になるように2つに分割した他は同様にして調製した該組成物を、40℃で45日間保存した後、同条件で硬化させたところ、ほぼ同様の物性を示す良好なエラストマーが得られた。

【0030】[実施例3] 充填剤として単純焼成クレーを用いた組成物の例

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン100g；平均重合度が15で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体でその中の5単位がメチルハイドロジェンシロキサン単位で構成されたもの1.8g (H/Vi比；1.4)；平均粒径1.0μm、pH5.6、シリカ分51%、吸油量53g/100gの単純焼成クレー（バーゲス社製アイスキャップK）60g；アセチレンアルコール系反応抑制剤0.4g；塩化白金酸・ビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合し、よく攪拌した後、真空下で脱泡し、付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製した。この組成物を120℃/15minの加熱で硬化させ、得られたエラストマーについてJIS K6301に従ってシート物性を測定した。また(B)成分と(C)成分が別々になるように2つに分割した他は同様にして調製した該組成物を、40℃で45日間保存した後、同条件で硬化させたところ、ほぼ同様の物性を示す良好なエラストマーが得られた。

【0031】[実施例4] 充填剤として、熱処理した単純焼成クレーを用いた組成物の例

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン50g；及び平均粒径1.0μm、pH5.6、シリカ分51%、吸油量53g/100gの単純焼成クレー（バーゲス社製アイスキャップK）80gをニーダー中へ投入し、ヘキサメチルジシラザン5.0g及び水2.5gを添加し、意図的な加熱を行わずに1時間混合を行った。この後、混合物の温度を150℃に昇温し、引き続き2時間混合を行った後、室温まで放冷した。これに、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン45g；分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン45g；分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された、25℃で30cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン5g；平均重合度が15で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体でその中の5単位がメチルハイドロジェンシロキサン単位で構成されたもの2.2g (H/Vi比；1.8)；アセチレンアルコール系反応抑制剤0.4g；及び塩化白金酸・ビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合し、よく攪拌した後、真空下で脱泡し、付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製した。この組成物を60℃/2hrの加熱で硬化させ、得られたエラストマーについてJIS K6301に従ってシート物性を測定した。

【0032】[実施例5] 充填剤として、熱処理した焼

成・表面処理クレーを用いた組成物の例

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン50g；及び平均粒径1.0 μ m、pH 7.0、シリカ分52%、吸油量67g/100gの、焼成後に表面をジメチルジクロロシラン処理したクレー（バーゲス社製アイスキューブKE）80gをニーダー中へ投入し、ヘキサメチルジシラザン5.0g及び水2.5gを添加し、意図的な加熱を行わずに1時間混合を行った。この後、混合物の温度を150℃に昇温し、引き続き2時間混合を行った後、室温まで放冷した。これに、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン45g；分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン45g；分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された、25℃で30cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン5g；平均重合度が15で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体でその中の5単位がメチルハイドロジェンシロキサン単位で構成されたもの2.2g（H/Vi比；1.8）；アセチレンアルコール系反応抑制剤0.4g；及び塩化白金酸・ビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合し、よく攪拌した後、真空下で脱泡し、付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製した。この組成物を60℃/2hrの加熱で硬化させ、得られたエラストマーについてJIS K6301に従ってシート物性を測定した。

【0033】〔実施例6〕充填剤として、熱処理した特殊焼成クレーを用いた組成物の例

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン50g；及び平均粒径1.4 μ m、pH 5.5、シリカ分52%、吸油量58g/100gのサーモオブチックタイプの特焼成クレー（バーゲス社製オブチホワイトP）80gをニーダー中へ投入し、これにヘキサメチルジシラザン5.0g及び水2.5gを添加し、意図的な加熱を行わずに1時間混合を行った。この後、混合物の温度を150℃に昇温し、引き続き2時間混合を行った後、室温まで放冷した。これに、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン45g；分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で10000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン45g；分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された、25℃で30cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン5g；平均重合度が15で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体でその中の5単位がメチルハイドロジェンシロキサン単位で構成されたもの2.2g（H/Vi比；1.8）；アセチレンアルコール系反応抑制剤0.4g；及び塩化白金酸・ビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合し、よく攪拌した後、真空下で脱泡し、付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製した。この組成物を60℃/2hrの加熱で硬化させ、得られたエラストマーについてJIS K6301に従ってシート物性を測定した。以上の実施例1～6で得られた組成物の硬化物のシート物性を表1に示す。

【0034】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
硬度 JIS-A	29	24	13	51	50	38
伸び [%]	276	401	512	180	190	250
引張強さ [kgf/cm ²]	20	14	12	56	60	37
引裂強さ [kgf/cm]	8	7	7	15	17	10
比重	1.27	1.24	1.27	1.32	1.32	1.29

また、実施例1～6で得られた組成物の40℃/45日保存後の硬化物のシート物性を表2に示す。

【0035】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
硬度 JIS-A	28	23	17	48	51	36
伸び [%]	353	354	437	192	178	327
引張強さ [kgf/cm ²]	21	14	12	52	59	35
引裂強さ [kgf/cm]	7	7	7	13	17	9

【0036】〔比較例3〕充填剤として結晶性シリカを用いたビニル型発泡体の例

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で30000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン100g；平均重合度が50で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された、SiH基量0.0158mol/gのメチルヒドロジェンポリシロキサン9g〔(A)成分中のケイ素原子に結合したビニル基及びケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）の合計1モルに対する（B）成分中のSiH基のモル比；13.8〕；分子鎖両末端が水酸基で封鎖された平均重合度20のポリジメチルシロキサン5g；平均粒径5.0μmの結晶性シリカ（龍森（株）製クリスタライト5X）50g；アセチレンアルコール系反応抑制剤0.4g；及び塩化白金酸・ビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合し、発泡性の付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製した。この組成物は、120℃/10minの加熱で完全硬化したが、セルの大きさが不均一な発泡体となった。この発泡体はアルミニウム、フェノール樹脂、フロートガラスに対し、凝集破壊率0%で剥離した。

【0037】〔実施例7〕充填剤として単純焼成クレールを用いたビニル型発泡体の例

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で30000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン100g；平均重合度が50で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された、SiH基量0.0158mol/gのメチルヒドロジェンポリシロキサン9g〔(A)成分中のケイ素原子結合ビニル基及びケイ素原子結合水酸基の合計1モルに対する（B）成分中のSiH基のモル比；13.8〕；分子鎖両末端が水酸基で封鎖された平均重合度20のポリジメチルシロキサン5g；平均粒径1.0μm、pH5.5、シリカ分52%、吸油量53g/100gの単純焼成クレール（バーゲス社製アイスキャップK）50g；アセチレンアルコール系反応抑制剤0.4g；塩化白金酸・ビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合し、発泡性の付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製した。この組成物は、120℃/10minの加熱で完全硬化し、セルの大きさが極めて均一である良好な発泡体となった。組成物を40℃/60日保存後も、同条件で完全硬化し、良好な発泡体を得た。更にこの発泡体は、アルミニウム、フェノール樹脂、フロートガラスに対し、凝集破壊率90%以上で良好な接着性を示した。

【0038】〔実施例8〕充填剤として単純焼成クレールを用いた水酸基型発泡体の例

分子鎖両末端が水酸基で封鎖された、25℃で20000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン100g；平均重合度が50で分子鎖両末端がトリメチルシリル

ル基で封鎖された、SiH基量0.0158mol/gのメチルヒドロジェンポリシロキサン4.3g

〔(A)成分中のケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）1モルに対する（B）成分中のSiH基のモル比；15.1〕；イソプロパノール1g；平均粒径1.0μm、pH5.5、シリカ分52%、吸油量53g/100gの単純焼成クレール（バーゲス社製アイスキャップK）50g；アセチレンアルコール系反応抑制剤0.4g；塩化白金酸・ビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合し、発泡性の脱酸素硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製した。この組成物は、120℃/10minの加熱で完全硬化し、セルの大きさが極めて均一である良好な発泡体となった。組成物を40℃/60日保存後も、同条件で完全硬化し、良好な発泡体を得た。更にこの発泡体は、アルミニウム、フェノール樹脂、フロートガラスに対し、凝集破壊率100%で良好な接着性を示した。

【0039】〔比較例4〕充填剤として結晶性シリカを用いた接着剤の例

分子鎖両末端がトリビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で100000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン100g；平均重合度が10で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された、SiH基量0.0131mol/gのメチルヒドロジェンポリシロキサン1.2g（H/Vi比；2.1）；トリアリルイソシアヌレート0.75g；グリシジルエーテル基含有環状シロキサン系接着剤4.5g；平均粒径15μmの結晶性シリカ（龍森（株）製クリスタライト5X）50g；アセチレンアルコール系反応抑制剤0.3g；及び塩化白金酸・ビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合し、接着性の付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製し、120℃/1hrの加熱で硬化させた。この接着剤は、アルミニウムには凝集破壊率100%で接着したが、ポリカーボネートに対しては、凝集破壊率0%で剥離した。また、この硬化物についてJIS K6301に従ってシート物性を測定した。

【0040】〔比較例6〕充填剤として煙霧状シリカを用いた接着剤の例

分子鎖両末端がトリビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で100000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン100g；平均重合度が10で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された、SiH基量0.0131mol/gのメチルヒドロジェンポリシロキサン1.2g（H/Vi比；2.1）；トリアリルイソシアヌレート0.75g；グリシジルエーテル基含有環状シロキサン系接着剤4.5g；表面積300m²/gの煙霧状シリカ（日本アエロジル社製A-200）の表面をシラザン処理したもの15g；アセチレンアルコール系反応抑制剤0.3g；塩化白金酸・ビニル基含有シロ

キサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合し、接着性の付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製し、120℃/1hrの加熱で硬化させた。この接着剤もアルミニウムには凝集破壊率100%で接着したが、ポリカーボネートに対しては、凝集破壊率0%で剥離した。また、この硬化物についてJIS K6301に従ってシート物性を測定した。

【0041】〔実施例9〕充填剤として単純焼成クレーを用いた接着剤の例

分子鎖両末端がトリビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で100000cpの粘度を有するジメチルポリシロキサン100g；平均重合度が10で分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された、SiH基量0.0131mol/gのメチルヒドロジェンポリシロキサン1.2g (H/Vi比；2.1)；トリアリルイソシアヌレート0.75g；グリシジルエーテル基含有環状シ

ロキサン系接着剤4.5g；平均粒径1.0μm、pH5.5、シリカ分52%、吸油量53g/100gの単純焼成クレー（バーグス社製アイスクラップK）50g；アセチレンアルコール系反応抑制剤0.3g；及び塩化白金酸・ビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度で50ppmになる量を混合し、接着性の付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物を調製し、120℃/1hrの加熱で硬化させた。この接着剤はアルミニウム、ポリカーボネートに対して、いずれも凝集破壊率100%で、良好な接着性を示した。また、この硬化物についてJIS K6301に従ってシート物性を測定した。以上の比較例5、6及び実施例9で得られた組成物の硬化物の接着性及びシート物性を表3に示す。

【0042】

【表3】

	比較例5	比較例6	実施例9
硬度 JIS-A	35	40	52
伸び [%]	310	680	240
引張強さ [kgf/cm ²]	40	54	51
接着性			
対アルミニウム[kgf/cm ²]	20	28	26
凝集破壊率 [%]	100	100	100
対ポリカーボネート[kgf/cm ²]	剥離	剥離	26
凝集破壊率 [%]	0	0	100

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、充填剤として、触媒毒がなく、製造が容易で、製造毎の品質が一定であるクレーを用いたので、良好な保存性、硬化性を有する上、機

械的強度、接着性、耐熱性、耐候性等の特性に優れた安価な付加硬化型シリコン組成物又は脱水素硬化型発泡性シリコン組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小村 利之
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内
(72)発明者 三宅 正俊
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

Fターム(参考) 4J002 CD143 CP04X CP06W CP08W
CP13W CP14W DA039 DA079
DA116 DD076 DE079 DE109
DE149 DE186 DE239 DE249
DJ019 DJ037 EC038 EH108
EK018 EN038 EU178 EU198
EZ006 FB017 FB107 FB117
FB237 FB267 FD017 FD019
FD203 FD206 FD208 GH02
GJ01